

Microsuspension polymerisation of PVC - in presence of previously prepd. latex as nucleating agent

Patent Assignee: RHONE POULENC IND

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
DE 2618761	A	19761104				197646	B
BE 841267	A	19761029				197646	
NL 7604580	A	19761102				197647	
BR 7602649	A	19761123				197650	
SE 7604882	A	19761122				197650	
JP 51133387	A	19761119				197701	
DK 7601923	A	19761219				197703	
FI 7601215	A	19761230				197704	
FR 2309569	A	19761230				197709	
NO 7601464	A	19770328				197716	
PT 65051	A	19770406				197717	
DD 124993	A	19770323				197723	
ZA 7602573	A	19770329				197726	
FR 2344579	A	19771118				197802	
GB 1503247	A	19780308				197810	
AT 7603122	A	19780415				197818	
JP 78031674	B	19780904				197839	
HU 15614	T	19781028				197845	
CH 610337	A	19790412				197920	
NL 162096	B	19791115				197948	
SU 656531	A	19790409				198001	
CS 7602837	A	19800530				198032	
CA 1082847	A	19800729				198033	
US 4245070	A	19810113				198105	
DE 2618761	C	19820415				198216	
IT 1060497	B	19820820				198249	
RO 69894	A	19821115				198333	

Priority Applications (Number Kind Date): FR 768025 A (19760319); FR 7513582 A (19750430)

Abstract:
DE 2618761 A

Vinyl chloride, opt. with a comonomer is polymerised in microsuspension in the presence of a

1

2

nucleating agent in the form of a dispersion of particles of a vinyl polymer previously prepd. by polymerisation in micro-suspension contg. at least one organically soluble initiator without introduction of free initiator into the polymerisation being carried out in the presence of one or more further nucleating agents in the form of dispersions of Vi polymers particles, the size of which is different from that of the 1st nucleating agent. PVC plastisols of improved properties are obtd. if the polymer comprises individual particles of at least two separate populations of different particle sizes. The achievement of such a compsn. previously a delicate and difficult process partic. at high solids contents is readily accomplished by means of the invention enabling microsuspensions to be prepd. of concn. appreciably above 45 wt.% low viscosity and completely reproducible particle size distribution.

Derwent World Patents Index

© 2003 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 1650919

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 309 569 ✓

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21)

N° 75 13582

(54) Procédé de polymérisation du chlorure de vinyle en microsuspension ensemencée.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). C 08 F 14/06.

(22) Date de dépôt 30 avril 1975, à 15 h 8 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 48 du 26-11-1976.

(71) Déposant : SOCIETE RHONE-POULENC INDUSTRIES, résidant en France.

(72) Invention de : Thomas Kemp.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Michelle Lepere, 25, quai Paul-Doumer, 92408 Courbevoie.

D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE. 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

L'invention a pour objet un procédé de préparation d'homo- et co-polymères du chlorure de vinyle par polymérisation en micro-suspension ensemencée. Elle a également pour objet les polymères et copolymères en résultant.

5 Par polymérisation en microsuspension, ou suspension fine, on entend une polymérisation, en présence d'initiateurs organo-solubles, d'au moins un monomère dispersé par des moyens mécaniques énergiques dans un milieu aqueux contenant un émulsifiant en tant que stabilisant, afin d'obtenir une dispersion de particules dont
10 le diamètre moyen est inférieur à 5 microns.

Il est connu, d'après le brevet français n° 1.485.547, de préparer des polymères du chlorure de vinyle en microsuspension, en présence d'un produit d'ensemencement contenant la totalité de l'initiateur nécessaire à la polymérisation. Toutefois, lorsque
15 la polymérisation est conduite de façon à obtenir un latex ayant une concentration en polymère supérieure à 45 %, la viscosité élevée du milieu oblige à une agitation plus lente, par suite de l'instabilité mécanique du latex formé. Cette agitation lente entraîne une diminution des coefficients d'échange, nécessitant
20 alors une augmentation de la durée de polymérisation.

De plus, lorsque les polymères obtenus sont utilisés pour préparer des plastisols, ces derniers sont difficiles à mettre en oeuvre du fait de leur dilatance, c'est-à-dire l'augmentation de leur viscosité avec le gradient de vitesse, et du taux limite uti-
25 lisable de plastifiant supérieur ou égal à 50 parties pour 100 de polymère.

On sait également que, dans le cas de polymères préparés par polymérisation en émulsion, la mise en oeuvre d'un plastisol est améliorée si le polymère est constitué de particules élémentaires
30 formant deux populations qui possèdent des particules de tailles différentes. Cette double population peut être obtenue par mélange de deux latex dont les particules présentent une granulométrie différente, mais ce mélange ne peut être réalisé à concentration élevée. Une autre solution consiste à préparer simultanément les
35 deux populations de particules par polymérisation en émulsion d'au moins un monomère en présence de deux produits d'ensemencement préparés par polymérisation en émulsion ; mais cette opération est très délicate, car la quantité d'émulsifiant employé doit être fixée et limitée et son introduction exige des précau-
40 tions, c'est-à-dire une introduction déterminée à chaque instant,

afin d'éviter la nucléation de nouvelles particules, limitant la concentration en polymère du latex obtenu. De plus, il est difficile de faire un latex semence ayant des particules de très petites tailles, calibrées et homogènes, la moindre variation de sa granulométrie entraînant la variation du rapport des dimensions et des proportions des deux populations obtenues après polymérisation.

Le procédé de l'invention évite ces inconvénients et permet de préparer sans limitations, précautions, ni difficultés, par polymérisation en microsuspension, des latex ayant une concentration en polymère nettement supérieure à 45 % en poids, de faible viscosité et de granulométrie parfaitement reproductible. En outre, les polymères ainsi obtenus sont de transformation facile et plus particulièrement aptes à donner des plastisols pouvant contenir très peu de plastifiant, mais qui sont cependant faciles à mettre en oeuvre.

Selon l'invention, le procédé de préparation d'homo- et co-polymères du chlorure de vinyle consiste à polymériser en microsuspension le ou les monomères correspondants, en présence d'un produit d'ensemencement sous forme d'une dispersion de particules de polymère du chlorure de vinyle préparé préalablement par polymérisation en microsuspension, dont les particules renferment au moins un initiateur organosoluble, sans addition complémentaire d'initiateur et est caractérisé en ce que la polymérisation est effectuée en présence d'un deuxième produit d'ensemencement, sous forme d'une dispersion de particules de polymère du chlorure de vinyle dont la taille des particules est différente de celle du premier produit d'ensemencement, particules qui peuvent renfermer au moins un initiateur.

Par polymères du chlorure de vinyle, on entend les homo- et co-polymères, ces derniers contenant au moins 50 % en poids de chlorure de vinyle et au moins un monomère copolymérisable avec le chlorure de vinyle. Les monomères copolymérisables sont ceux généralement employés dans les techniques classiques de copolymérisation du chlorure de vinyle. On peut citer les esters vinyliques des acides mono- et poly-carboxyliques, tels que acétate, propionate, benzoate de vinyle ; les acides insaturés mono- et poly-carboxyliques, tels que acrylique, méthacrylique, maléique, fumarique, itaconique, ainsi que leurs esters aliphatiques, cycloaliphatiques, aromatiques, leurs amides, leurs nitriles ; les

halogénures d'alkyle, de vinyle, de vinylidène ; les alkylvinyl-éthers ; les oléfines.

Le premier produit d'ensemencement nécessaire à la polymérisation est préparé selon les techniques classiques de polymérisation en microsuspension. Il se présente sous forme d'une dispersion de particules de polymère dont le diamètre moyen est compris entre 0,05 et 1,5 μ m et de préférence entre 0,2 et 1 μ m.

Un moyen de préparer le premier produit d'ensemencement consiste à mettre en oeuvre de l'eau, du chlorure de vinyle ou un mélange de monomères, un initiateur organosoluble et un émulsifiant anionique éventuellement associé à un émulsifiant non ionique. Le ou les monomères sont finement dispersés dans l'eau à l'aide d'un moyen mécanique énergique tel que, par exemple, moulin à colloïdes, pompe rapide, agitateur à vibrations, appareil à ultra-sons. La microsuspension obtenue est alors chauffée sous pression autogène et sous agitation modérée à une température généralement comprise entre 30 et 65° C. Après la chute de la pression, la réaction est arrêtée et le ou les monomères non transformés sont dégazés.

Les initiateurs organosolubles, à mettre en oeuvre dans la préparation du produit d'ensemencement, sont représentés par les peroxydes organiques, tels que les peroxydes de diacyle, parmi lesquels on peut citer les peroxydes de lauroyle, de décanoyle, de caproyle, le diéthylperacétate de tertio-butyle, le percarbonate de diéthylhexyle, le peroxyde de diacétyl.

Le choix de l'initiateur organosoluble dépend de sa vitesse de décomposition à la température de réaction adoptée. En effet, ledit initiateur doit être suffisamment réactif, afin que des doses normales, de l'ordre de 0,1 à 3 % en poids par rapport au monomère ou au mélange de monomères, permettent de réaliser la préparation du produit d'ensemencement dans des temps compris entre 4 et 20 heures. Cependant, la vitesse de décomposition de l'initiateur ne doit pas être trop élevée, de façon que la quantité d'initiateur décomposé dans la préparation du produit d'ensemencement ne dépasse pas la moitié de la quantité d'initiateur mis en oeuvre. Pour cela, il est donc nécessaire de choisir un initiateur dont la demi-durée de vie est telle que la proportion d'initiateur détruit, lors de la préparation du produit d'ensemencement, est comprise entre 5 et 50 % en poids de la totalité de l'initiateur mis en oeuvre.

Dans le cas où l'on emploie plusieurs initiateurs organosolu-

bles, on a avantage à les choisir de réactivité différente ; les initiateurs les plus réactifs agissent principalement au cours de la préparation du produit d'ensemencement, alors que les initiateurs les moins réactifs agissent surtout au cours de la polymérisation ensemencée du monomère ou du mélange de monomères.

Le deuxième produit d'ensemencement se présente sous forme d'une dispersion de particules de polymère, dont le diamètre moyen est compris entre 0,05 et 1,5 μ m, de préférence entre 0,05 et 0,8 μ m et qui peuvent renfermer ou non un initiateur.

Cette dispersion de particules peut être obtenue par les techniques classiques de polymérisation en microsuspension ou en émulsion.

La préparation du deuxième produit d'ensemencement, lorsqu'elle est effectuée par polymérisation en microsuspension, est réalisée ainsi qu'il est décrit précédemment, mais l'homogénéisation est plus poussée si les particules à obtenir sont de très petite taille. Dans le procédé de l'invention, il est généralement plus avantageux de mettre en oeuvre un deuxième produit d'ensemencement ne renfermant pas d'initiateur. Sa polymérisation est alors effectuée avec une quantité d'initiateur telle que au moins 80 % en poids dudit initiateur soient détruits au cours de la réaction.

La préparation du deuxième produit d'ensemencement, lorsqu'elle est effectuée par polymérisation en émulsion, consiste à mettre en oeuvre de l'eau, du chlorure de vinyle seul ou associé à un monomère copolymérisable, un initiateur hydrosoluble et un émulsifiant anionique éventuellement associé à un émulsifiant non ionique.

La taille des particules est réglée selon les méthodes habituelles propres à la polymérisation en émulsion, telles que choix judicieux de la nature et de la quantité d'émulsifiant utilisé, mise en oeuvre de semences, modification de la vitesse d'agitation.

Le mélange réactionnel est chauffé sous pression autogène et agitation modérée à une température comprise entre 30 et 65° C. Après la chute de pression, la réaction est arrêtée et le ou les monomères non transformés sont dégazés.

Les initiateurs hydrosolubles nécessaires à la préparation du deuxième produit d'ensemencement sont généralement représentés par l'eau oxygénée, les persulfates de métaux alcalins ou d'ammonium associés ou non à des réducteurs hydrosolubles, tels que

sulfites ou bisulfites de métaux alcalins. Les quantités utilisées, très variables, dépendent du système initiateur choisi et sont juste suffisantes pour assurer la polymérisation dans des temps compris entre 4 et 10 heures.

- 5 Dans la polymérisation selon l'invention, la quantité totale des deux produits d'ensemencement à mettre en oeuvre doit être telle que la quantité de polymères qu'ils contiennent représente 1 à 50 % en poids par rapport à la somme monomère(s) à polymériser + polymères d'ensemencement. Une quantité de polymères d'ensemencement représentant plus de 50 % peut être employée, mais ne présente que peu d'intérêt, car elle est alors très importante par rapport au monomère ou mélange de monomères et les avantages présentés par le procédé de l'invention se trouvent ainsi minimisés. Une quantité de polymères d'ensemencement représentant moins de 1 % est elle aussi de très peu d'intérêt, car la quantité d'initiateur reactif renfermé dans le premier ou les deux polymères d'ensemencement est alors très faible et ne permet pratiquement plus la polymérisation du monomère ou du mélange de monomères. C'est en effet l'initiateur organosoluble en excès dans le premier ou les deux polymères d'ensemencement qui initie d'une manière très efficace la polymérisation du chlorure de vinyle ou du mélange des monomères en établissant une vitesse de réaction régulière, ainsi qu'il a été montré dans le brevet français n° 1.485.547.

- 15 La proportion du premier polymère d'ensemencement par rapport au deuxième polymère d'ensemencement, qui est fonction de la composition du polymère à obtenir, est comprise entre 95/5 et 5/95.

Ainsi, pour effectuer la polymérisation ensemencée, plusieurs possibilités sont permises :

- Mettre en oeuvre un premier produit d'ensemencement, préparé par polymérisation en microsuspension, dont les particules de polymère renferment un initiateur organosoluble, avec soit un deuxième produit d'ensemencement, préparé par polymérisation en émulsion ou en microsuspension, dont les particules de polymère plus fines que celles du premier produit d'ensemencement ne renferment pas d'initiateur, soit un deuxième produit d'ensemencement, préparé par polymérisation en microsuspension, dont les particules de polymère plus fines que celles du premier produit d'ensemencement renferment un initiateur.
- Mettre en oeuvre un premier produit d'ensemencement, préparé par polymérisation en microsuspension, dont les particules de

polymère renferment un initiateur, avec un deuxième produit d'ensemencement, préparé par polymérisation en émulsion ou en micro-suspension, dont les particules de polymère plus grosses que celles du premier produit d'ensemencement ne renferment pas d'initiateur.

5 Dans une forme préférée, on met en oeuvre un produit d'ensemencement, préparé par polymérisation en microsuspension, dont les particules de polymère renferment un initiateur, avec un produit d'ensemencement, préparé par polymérisation en émulsion, dont les particules de polymère plus fines que celles du premier
10 produit d'ensemencement, ne renferment pas d'initiateur.

Les proportions des produits d'ensemencement l'un par rapport à l'autre et la quantité totale des produits d'ensemencement sont choisies de telle façon que la quantité d'initiateur organosoluble inclus dans les particules de polymère soit suffisante pour
15 effectuer la polymérisation ou la copolymérisation, sans addition complémentaire d'initiateur.

Dans le cas d'une copolymérisation, les polymères des produits d'ensemencement sont constitués soit de polychlorure de vinyle seul, soit du même copolymère que celui à obtenir.

20 La quantité d'eau nécessaire à la polymérisation selon l'invention doit être telle que la concentration initiale en polymères des produits d'ensemencement plus le monomère ou le mélange de monomères, compte-tenu de la teneur en eau des produits d'ensemencement, soit comprise entre 20 et 80 % et de préférence entre
25 45 et 75 % en poids par rapport au mélange réactionnel.

Afin d'améliorer la stabilité de la microsuspension, il peut être avantageux d'ajouter, avant et/ou en cours de polymérisation au moins un émulsifiant anionique éventuellement associé à au moins un émulsifiant non ionique. Les émulsifiants anioniques
30 sont de préférence représentés par les savons d'acides gras, les alkylsulfates, les alkylsulfonates, les alkylarylsulfonates, les vinylsulfonates, les allylsulfonates, les alkylsulfosuccinates, les alkylphosphates alcalins et les émulsifiants non ioniques par les polycondensats d'oxyde d'éthylène ou de propylène sur divers
35 composés organiques hydroxylés. Cet émulsifiant peut être le même que celui ou ceux utilisés dans la préparation des produits d'ensemencement.

Les quantités d'émulsifiant peuvent représenter jusqu'à 3 % en poids du ou des monomère(s). Ce sont les quantités généralement employées pour obtenir un effet utile dans la réaction.
40

Toutefois, on ne sort pas du domaine de la présente invention, en employant des quantités en dehors des limites précisées ci-dessus, les émulsifiants n'ayant qu'un rôle de stabilisant de la micro-suspension et étant sans action sur la granulométrie des particules.

Le milieu réactionnel est chauffé sous pression autogène à la température de polymérisation déterminée par les propriétés du polymère, fonction des masses moléculaires, que l'on désire obtenir. Cette température est généralement comprise entre 10 et 85°C et de préférence entre 30 et 70°C.

Afin d'accélérer la vitesse de polymérisation, il est recommandé d'activer l'initiateur inclus dans les particules du premier ou des deux produits d'ensemencement par un complexe métallique organosoluble formé tout au long de la polymérisation par réaction entre un sel métallique hydrosoluble et un agent complexant introduit progressivement, ainsi qu'il est décrit dans la demande de brevet français n° 73.20 882 déposée le 8 juin 1973. Le sel métallique est mis en oeuvre en quantité telle que le rapport molaire sel métallique/initiateur est compris entre 0,1 et 10 et le métal est représenté par le fer, le cuivre; le cobalt, le nickel, le zinc, l'étain, le titane, le vanadium, le manganèse, le chrome, l'argent. L'agent complexant, représenté par les acides mono- ou poly-carboxyliques, alkylphosphoriques ; les lactones; les cétones; les carbazones, est utilisé en proportion pouvant atteindre la stoechiométrie molaire par rapport au sel métallique.

Il est bien entendu que le procédé de polymérisation en micro-suspension, tel que décrit ci-dessus, peut également être effectué en continu.

Le procédé selon l'invention présente outre des avantages notables tels que : consommation minime d'initiateur, réaction plus régulière et éventuellement plus courte que dans les procédés classiques, encroûtement de la zone de réaction pratiquement nul, facilitant les échanges thermiques nécessaires pour obtenir une polymérisation homogène, les avantages plus particuliers de donner une microsuspension de concentration élevée en polymère pouvant atteindre 75 % en poids et de grande fluidité, d'où une meilleure exploitation des moyens de polymérisation et de séparation et de conduire à une reproductibilité exceptionnelle des granulométries des particules contenues dans le latex obtenu.

Les latex ainsi préparés contiennent deux populations de par-

ticules présentant des diamètres moyens différents, compris l'un entre 0,4 et 2,5 μ m et l'autre entre 0,08 et 1 μ m, dans un rapport des diamètres compris entre 1 et 20 et un rapport pondéral compris entre 0,1 et 10.

- 5 Les diamètres et rapport pondéral, dans les limites ci-dessus, sont choisis en fonction des conditions de mise en oeuvre des polymères formés, telles que propriétés rhéologiques de plastisols ou aptitude à l'extrusion.

- 10 Les particules de diamètres moyens différents résultent d'un grossissement des particules des produits d'ensemencement. Par application des connaissances actuelles, les particules des produits d'ensemencement qui renferment de l'initiateur devraient subir un grossissement tel que celui défini dans le brevet français n° 1.485.547 ; par contre, pour les particules des produits d'ensemencement qui ne renferment pas d'initiateur, le grossissement devrait être nul. Or la demanderesse a constaté que le grossissement des particules renfermant un initiateur est inférieur à celui attendu, alors que les particules ne renfermant pas d'initiateur subissent un grossissement non négligeable, mais cependant
- 15 inférieur proportionnellement à celui des particules renfermant un initiateur ; grossissement qui ne répond ni à la loi de grossissement de la polymérisation en microsuspension, ni à celle de la polymérisation en émulsion.
- 20

- 25 Les polymères du chlorure de vinyle préparés par le procédé de l'invention sont séparés du milieu de polymérisation par tous procédés connus, tels que filtration, coagulation-essorage, écaillage, décantation centrifuge, atomisation.

- L'invention a également pour objet les polymères ainsi obtenus, qui se présentent sous forme de poudres particulièrement
- 30 aptes à la préparation de plastisols à comportement newtonien ou pseudoplastique à taux de plastifiant très faibles, allant jusqu'à 25 parties en poids de plastifiant pour 100 parties en poids de polymère, et viscosité faible permettant des enductions à très grande vitesse.

- 35 Les polymères et copolymères de l'invention sont applicables à la fabrication de feuilles, films, fils, corps creux, matériaux cellulaires, articles moulés par calandrage, extrusion, extrusion soufflage, injection, moulage ; ainsi qu'à l'obtention de revêtements enduits, matériaux cellulaires, articles moulés par
- 40 toutes techniques connues d'utilisation des plastisols : enduction,

moulage par rotation, trempage.

On donne ci-après à titre indicatif et non limitatif des exemples de réalisation de l'invention.

Exemple 1

- 5 - Préparation du latex d'ensemencement 1 en microsuspension.

On mélange :

- 40 kg de chlorure de vinyle,
 - 0,6 kg de peroxyde de lauroyle,
 - 4 kg d'une solution aqueuse à 10 % en poids de dodécylben-
- 10 zène sulfonate de sodium,
- eau en quantité telle que la concentration en chlorure de vinyle soit de 43 % en poids.

- On homogénéise ce mélange de manière à obtenir une micro-suspension, puis on introduit ladite microsuspension dans un
- 15 autoclave de 120 litres. On chauffe alors à 52° C sous pression autogène.

- Après la chute de pression, c'est-à-dire après 9 heures, on dégaze le chlorure de vinyle n'ayant pas réagi. On obtient un latex dont la concentration en polychlorure de vinyle est de 40 %
- 20 en poids et dont les particules ont un diamètre moyen de 0,4 μ m et renferment 1,5 % en poids par rapport au polymère de peroxyde de lauroyle.

- Préparation du latex d'ensemencement 2 en émulsion.

Dans un autoclave de 120 litres, on introduit :

- 25 - 60,6 kg d'eau,
- 2,60 kg d'une solution aqueuse de 10 % en poids de tétra-
- décylsulfonate de sodium,
- 0,053 kg d'ammoniaque à 22° Beaumé,
 - 52 kg de chlorure de vinyle.

- 30 On chauffe alors le mélange à 52° C, sous pression autogène, température que l'on maintient pendant la durée de l'opération. Dès que le mélange est à 52° C, on introduit 0,035 kg de persulfate de potassium, puis après 15 mn, on ajoute en continu 4,75 l d'une solution aqueuse de tétradécylsulfonate de sodium à 10 %
- 35 à raison de 0,5 l/h. Après 9 h 30 à 52° C, on dégaze le chlorure de vinyle qui n'a pas réagi. On obtient un latex ayant une concentration en polymère de 40,2 % en poids et dont le diamètre des particules est de 0,12 μ m. Les particules ne renferment pas d'initiateur.

Polymérisation.

Dans un autoclave de 120 litres, on introduit :

- 33,2 kg d'eau,
- 5,7 kg du latex 1, soit 2,3 kg de polychlorure de vinyle
- 5 renfermant 34,5 g de peroxyde de lauroyle,
- 3,5 kg du latex 2, soit 1,4 kg de polychlorure de vinyle,
- 1,5 kg d'une solution aqueuse de dodécylbenzène sulfonate de sodium à 10 % en poids,
- 55 kg de chlorure de vinyle.

- 10 Le mélange réactionnel agité, la vitesse de l'agitateur étant de 50 t/mn, est chauffé à 52° C. Après 3 heures, on ajoute 2,5 kg d'une solution aqueuse à 10 % en poids de dodécylbenzène sulfonate de sodium.

- 15 Après 18 heures de réaction, on observe une baisse de pression. Lorsque la pression a baissé de 2 bars, on dégaze le chlorure de vinyle qui n'a pas réagi. On obtient un latex dont la concentration en polymère est de 54 % en poids et la viscosité de 38 cp.

Le poids de croûtes dans l'autoclave n'est que de 300 g.

- 20 L'analyse granulométrique du latex obtenu montre que le polymère est formé de deux populations dont les particules ont respectivement des diamètres moyens de 0,20 μ m et 0,98 μ m. On constate une augmentation de la taille des particules du latex 2, bien qu'elles ne renfermaient pas d'initiateur. Les particules fines
- 25 représentent 29 % en poids du polymère.

Le latex obtenu est atomisé, la poudre obtenue est broyée et un plastisol est préparé en mélangeant 100 parties en poids de polymère et 40 parties en poids de phtalate de dioctyle. Les propriétés rhéologiques du plastisol sont mesurées :

- 30 - d'une part à l'aide d'un rhéomètre rotationnel type Brookfield RTV (aiguille n° 6, 20 t/mn, mesure et conditionnement à 25° C), les résultats étant reportés dans le tableau 1 ;
- d'autre part à l'aide d'un rhéomètre à extrusion type Severs (conditionnement 2 h à 25° C), les résultats figurant dans
- 35 le tableau 2.

TABLEAU 1.
Viscosité Brookfield

5	Conditionnement à 25° C	Viscosités
	heures	poises
	0,5	210
10	24	440

Le tableau montre que, bien que le plastisol ne contienne que peu de plastifiant, sa viscosité est faible et qu'elle évolue dans le temps lentement.

TABLEAU 2.
Viscosité Severs

20	Gradient de vitesse	Viscosités
	sec ⁻¹	poises
	235	308
	480	280
	820	260

25 Par l'examen du tableau, on constate que, de manière surprenante, la viscosité du plastisol diminue lorsque le gradient de vitesse croît ; ce qui est caractéristique d'une légère pseudo-plasticité du plastisol, qui facilite la mise en oeuvre.

Un plastisol, constitué de 50 parties en poids de dioctyl-phtalate pour 100 parties en poids de polychlorure de vinyle, a également un comportement pseudoplastique, c'est-à-dire que la viscosité diminue avec l'augmentation du gradient de vitesse.

A titre comparatif, on effectue trois essais, avec un seul latex d'ensemencement, selon l'art antérieur.

35 Essai A dans lequel on opère comme ci-dessus, mais avec des proportions de réactifs telles que l'on obtienne un latex de concentration analogue.

Dans le réacteur, on introduit :

- 32,4 kg d'eau,
- 40 - 6,9 kg du latex 1 soit 2,75 kg de polychlorure de vinyle,

- 1,5 kg d'une solution aqueuse de dodécylbenzène sulfonate de sodium à 10 % en poids,

- 55 kg de chlorure de vinyle.

La réaction est effectuée dans les mêmes conditions. La chute de pression est observée après 18 heures. Après dégazage, on obtient dans le réacteur un polymère précipité, dont la récupération par les procédés conventionnels de séparation est impossible.

Essai B réalisé comme l'essai A, mais avec une vitesse d'agitateur de 30 t/mn. On observe la chute de pression après 22 heures. On obtient un latex dont la concentration en polymère est de 54,5 % en poids et la viscosité de 500 cp. Le poids de croûtes dans le réacteur est de 2 kg.

L'analyse granulométrique du latex montre qu'il n'y a qu'une seule population, dont les particules ont un diamètre moyen de 1,05 μ m.

L'atomisation du latex est difficile. Le produit obtenu est broyé et deux plastisols sont préparés. Les résultats sont indiqués dans le tableau 3.

TABLEAU 3.

	PLASTISOL		Rhéologie
	P V C parties en poids	D O P parties en poids	
25	100	40	Mise en pâte impossible. On obtient un mastic très dilatant, hétérogène.
	100	50	Viscosité Severs Gradient : Viscosités sec ⁻¹ : poises
30			138 : 520
			187 : 770
			255 : 860

La comparaison entre les deux essais A et B et l'exemple 1 montre l'amélioration apportée par le procédé de l'invention pour l'obtention de latex de concentration élevée en polymère et de faible viscosité. Elle montre également que les produits du procédé donnent des plastisols de plus grande fluidité pour des taux de plastifiant faibles, qui permettent des enductions à grande vitesse.

Essai C. Pour augmenter la vitesse de réaction, si dans

l'essai B à concentration élevée, on augmente le taux d'initiateur dans le polymère semence, ou on ajoute un système activateur, on obtient une instabilité thermique du mélange réactionnel consécutive au mauvais coefficient d'échange thermique du réacteur dans les conditions d'agitation du milieu visqueux ; on perd de ce fait la maîtrise de la température du réacteur, il y a emballement de la réaction, ce qui conduit à un latex inutilisable, dont le polymère ne possède pas le poids moléculaire recherché.

Exemple 2

10 Les latex d'ensemencement 1 et 2 de l'exemple 1 sont utilisés dans la polymérisation.

Polymérisation.

Dans un autoclave de 120 litres, on charge :

- 28,6 kg d'eau,
- 15 - 5,7 kg du latex 1, soit 2,3 kg de polychlorure de vinyle,
- 3,5 kg du latex 2, soit 1,4 kg de polychlorure de vinyle,
- 1,5 kg d'une solution aqueuse à 10 % en poids de dodécylbenzène sulfonate de sodium,
- 2,7 g de sulfate de cuivre,
- 20 - 55 kg de chlorure de vinyle.

Le mélange réactionnel agité, la vitesse de l'agitateur étant de 50 t/mn, est chauffé à 52° C.

Dès que la température atteint 52° C, on commence une introduction continue de 0,4 l/h d'une solution aqueuse à 0,68 g/l d'acide ascorbique.

25 Après 3 heures à 52° C, on ajoute 2,5 kg d'une solution aqueuse à 10 % en poids de dodécylbenzène sulfonate de sodium.

Après 9 heures de réaction, on observe une chute de pression. Lorsque cette chute est de 2 bars, on arrête l'addition d'acide ascorbique et dégaze le chlorure de vinyle qui n'a pas réagi. On obtient un latex dont la concentration en polymère est de 55 % en poids et la viscosité de 40 cp.

Le poids de croûtes dans le réacteur n'est que de 120 g.

L'analyse granulométrique du latex obtenu montre que le polymère est formé de 2 populations. L'une représente 30 % en poids du polymère et le diamètre moyen des particules est de 0,20 μ m, l'autre dont les particules ont un diamètre moyen de 1 μ m représente 70 % en poids. On remarque la croissance des particules du latex 2 bien qu'elles ne renfermaient pas d'initiateur.

40 Le latex est atomisé et le polymère obtenu transformé en 2

plastisols renfermant respectivement 40 et 50 % en poids de phtalate de dioctyle pour 100 parties en poids de polymère.

Les propriétés rhéologiques du 1er plastisol sont reportées dans les tableaux 4 et 5 et celles du 2ème plastisol dans le tableau 6.

TABLEAU 4.
Viscosité Brookfield

10	Conditionnement à 25° C	Viscosités
	heures	poises
	0,5	180
	24	300

15

TABLEAU 5.
Viscosité Severs

20	Gradient de vitesse	Viscosités
	sec ⁻¹	poises
	215	360
	400	350
25	670	340

Ce plastisol présente un comportement très légèrement pseudo-plastique comme l'indique la diminution de la viscosité avec le gradient de vitesse.

Une comparaison entre les tableaux 2 et 5 c'est-à-dire les exemples 1 et 2, montre que l'activation de l'initiateur ne joue pratiquement pas sur les propriétés rhéologiques ; elle n'a d'influence que sur la vitesse de réaction.

TABLEAU 6.
Viscosité Severs

5	Gradient de vitesse	Viscosités
	sec ⁻¹	poises
	90	112
	220	100
10	540	80

Essai comparatif D. Polymérisation en émulsion.

Préparation du latex d'ensemencement 1 en émulsion.

Dans un autoclave de 120 litres, on introduit :

- 61 kg d'eau,
- 15 - 0,053 kg d'ammoniaque à 22° Beaumé,
- 2,6 kg de latex d'ensemencement 2 de l'exemple 1 soit 1,150 kg de polychlorure de vinyle,
- 50 kg de chlorure de vinyle.

On chauffe alors à 52° C le mélange sous pression autogène, température que l'on maintient pendant la durée de l'opération. Dès que le mélange est à 52° C, on introduit 0,035 kg de persulfate de potassium, puis après 15 mn on ajoute en continu une solution aqueuse de tétradécylsulfonate de sodium à 10 % en poids, à raison de 0,55 l/h. Après 9 h 30, on dégaze le chlorure de vinyle qui n'a pas réagi. On obtient un latex ayant une concentration en polymère de 40,5 % en poids et dont le diamètre des particules est de 0,40 µm.

Polymérisation.

Dans un autoclave de 120 litres, on charge :

- 30 - 45 kg d'eau,
- 0,053 kg d'ammoniaque à 22° C Beaumé,
- 4,10 kg du latex 1, soit 1,67 kg de polychlorure de vinyle,
- 2,55 kg du latex 2 de l'exemple 1, soit 1,02 kg de polychlorure de vinyle,
- 35 - 40 kg de chlorure de vinyle.

On chauffe alors à 52° C le mélange sous pression autogène, température que l'on maintient pendant la durée de l'opération. Dès que le mélange est à 52° C, on introduit 0,025 kg de persulfate de potassium, puis après 15 mn, on ajoute en continu 5 l d'une solution aqueuse de dodécylbenzène sulfonate de sodium à 10 % en

poids à raison de 0,5 l/h.

Après 10 h de réaction, on dégaze le chlorure de vinyle qui n'a pas réagi. On obtient un latex ayant une concentration en polymère de 42 % en poids. Le poids de croûtes dans le réacteur est de 500 g. L'analyse granulométrique du latex obtenu montre que le polymère est formé de 2 populations. L'une représente 39 % en poids du polymère et le diamètre moyen de ses particules est de 0,83 μm ; l'autre, dont les particules ont un diamètre moyen de 0,34 μm , représente 61 % en poids.

Le latex est atomisé, puis transformé en plastisol comme dans l'exemple 1.

Les propriétés rhéologiques sont les suivantes :

TABLEAU 7.

Viscosité Brookfield

15

Conditionnement à 25° C	Viscosités
heures	poises
0,5	1800
24	> 2000

20

TABLEAU 8.

Viscosité Severs

25

Gradient de vitesse	Viscosités
sec ⁻¹	poises
105	2050
160	3100
190	4200

30

La comparaison entre l'exemple 2 et l'essai D montre la très grande différence de granulométrie des particules des latex obtenus par polymérisation en microsuspension et en émulsion et par suite la différence des propriétés rhéologiques des plastisols formés à partir des polymères issus de ces latex.

Exemples 3 à 9.Polymérisation.

Dans chacun des exemples, on utilise un autoclave de 120 litres, dans lequel on charge :

- 5 - une quantité variable d'eau,
- 5,7 kg du latex 1 de l'exemple 1, soit 2,3 kg de polychlorure de vinyle,
- une quantité variable de latex 2, les diamètres moyens des particules dans chacun des exemples étant différents ; cette dif-
- 10 férence des diamètres moyens des particules est obtenue en fai-
- sant varier la quantité d'émulsifiant mise en oeuvre au début de la préparation du latex 2 de l'exemple 1,
- 0,55 kg d'une solution aqueuse à 10 % en poids de tétra-
- décyl-sulfonate de sodium,
- 15 - 4 g de sulfate de cuivre,
- 55 kg de chlorure de vinyle.

Le mode opératoire est le même que celui de l'exemple 2, avec addition, au cours de la polymérisation, de 3,5 kg de la même solution de tétradécyl-sulfonate de sodium, à la place de la solu-

20 tion de dodécylbenzène sulfonate de sodium.

Les données variables de la réaction et les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 9.

L'examen du tableau montre l'influence de la quantité totale des latex d'ensemencement, de la proportion d'un des latex d'en-

25 semencement par rapport à l'autre et du diamètre des particules desdits latex sur la formation des croûtes au cours de la polymérisation, ainsi que sur la granulométrie des latex obtenus.

Exemple 10.

On répète l'exemple 2, mais pour la polymérisation, la quanti-

30 té d'eau mise en oeuvre est de 11,7 kg au lieu de 28,6 kg.

En fin de réaction, la concentration en polymère du latex est de 67 % en poids et sa viscosité de 60 cp. Le poids de croûtes dans l'autoclave est de 240 g.

Le latex contient des particules dont 29 % en poids ont un dia-

35 mètre moyen de 0,19 μ m et 71 % en poids un diamètre moyen de 1 μ m.

L'atomisation du latex donne une poudre qui est broyée et transformée en plastisol par mélange de 40 parties de phtalate de dioctyle pour 100 parties de poudre.

Les propriétés rhéologiques du plastisol, mesurées comme dans

40 l'exemple 1, sont résumées dans les tableaux 10 et 11.

TABLEAU 9.

Exemples	3	4	5	6	7	8	9
Polymérisation : - Eau kg : 20,3 22,2 21,8 21,9 21,45 21,7 22,1 - Latex 2 40 % kg : 20,65 6,9 10,35 3,45 6,9 3,45 3,45 soit PVC kg : 8,25 2,75 4,125 1,37 2,75 1,37 1,37 tailles particules μ m : 0,18 0,18 0,14 0,14 0,13 0,13 0,105 - Croûtes g : 350 300 300 250 200 300 250							
Caractéristiques du latex obtenu : - Concentration % : 55,7 60,8 55,3 60 56,9 58,8 56,6 - Viscosité cp : 31 30 28 31 29 26 27 - Granulométrie Particules 1 μ m : 0,98 1 0,98 1,01 0,95 1,02 1,02 Particules 2 μ m : 0,26 0,306 0,24 0,26 0,19 0,21 0,15 Taux de particules 2 % : 50 35 46 25 39 27 30							

TABLEAU 10.
Viscosité Brookfield

5	Conditionnement à 25° C	Viscosités
	heures	poises
	0,5	220
	24	460

10

TABLEAU 11.
Viscosité Severs

15	Gradient de vitesse	Viscosités
	sec ⁻¹	poises
	243	313
	500	302
20	830	272

Cet exemple montre que, de façon surprenante, le procédé de l'invention permet d'obtenir des latex de concentration très élevée, de faible viscosité, sans formation de croûtes.

Exemple 11

25 - Le latex d'ensemencement 1 en microsuspension est celui préparé dans l'exemple 1.

- Préparation du latex d'ensemencement 2 en microsuspension.

On opère comme dans l'exemple 1, préparation du latex d'ensemencement 1, avec 8 kg d'une solution aqueuse à 10% en poids de
30 dodécylbenzène sulfonate de sodium au lieu de 4 kg et 0,04 kg de peroxyde de lauroyle au lieu de 0,6 kg. L'homogénéisation est très fine.

Les particules du latex obtenu ont un diamètre moyen de 0,12 et ne renferment que 0,07 % en poids d'initiateur.

35 - Polymérisation.

Dans un autoclave de 120 litres on introduit :

- 28,6 kg d'eau,

- 5,7 kg du latex 1, soit 2,3 kg de polychlorure de vinyle,

- 3,5 kg du latex 2, soit 1,4 kg de polychlorure de vinyle qui
ne renferme que très peu d'initiateur, correspondant à 0,002 %
40 en poids du monomère présent ,

- 2,7 g de sulfate de cuivre,
- 1,5 kg d'une solution aqueuse à 10 % en poids de dodécylbenzène sulfonate de sodium,
- 55 kg de chlorure de vinyle.

5 La réaction est effectuée comme dans l'exemple 2. La concentration en polymère du latex obtenu est de 54 % en poids et sa viscosité de 60 cp. Le poids de croûtes est de l'ordre de 100 g.

Le polymère est constitué de deux populations de particules dont les diamètres moyens respectifs sont de 0,19 μm et 1 μm
10 et dans lesquelles les fines particules représentent 29 % en poids.

On constate un grossissement des particules du latex 2 bien que son taux d'initiateur ait été pratiquement nul.

Exemple 12.

15 - Préparation du latex d'ensemencement 1 en microsuspension.

On répète la préparation du latex d'ensemencement 1 de l'exemple 1, mais avec une homogénéisation telle que la taille des particules du latex soit de 0,48 μm . La concentration en polymère est de 39,5 % en poids et les particules renferment
20 1,5 % en poids par rapport au polymère de peroxyde de lauroyle.

- Préparation du latex d'ensemencement 2 en microsuspension.

On répète la préparation du latex d'ensemencement 1 de l'exemple 1, avec une homogénéisation telle que la taille des particules du latex soit de 0,1 μm . La concentration en polymère est de
25 40 % et les particules renferment 1,5 % en poids par rapport au polymère de peroxyde de lauroyle.

- Polymérisation.

Dans un réacteur de 120 litres on introduit :

- 31,2 kg d'eau,
- 30 - 1,5 kg d'une solution aqueuse à 10 % de dodécylbenzène sulfonate de sodium,
- 9,9 kg du latex 1, soit 3,9 kg de polychlorure de vinyle,
- 6,35 kg du latex d'ensemencement 2, soit 2,5 kg de polychlorure de vinyle,
- 35 - 55 kg de chlorure de vinyle.

Le mélange réactionnel agité est chauffé à 52° C, sous pression autogène, et maintenu à cette température pendant la durée de la réaction.

Après 3 heures de réaction, 2,5 kg d'une solution aqueuse
40 à 10 % en poids de dodécylbenzène sulfonate de sodium sont ajoutés

au mélange. La baisse de pression se produit après 12 heures de réaction. Lorsqu'elle est de 2 bars, le chlorure de vinyle n'ayant pas réagi est dégazé.

La concentration en polymère du latex obtenu est de 54 % en poids. Le poids de croûtes est de 500 g.

Les deux populations de particules formant le polymère ont respectivement des diamètres moyens de $0,18 \mu_m$ et $0,99 \mu_m$ représentant 29 et 71 % en poids.

Exemple 13

On répète l'exemple 8, mais à la polymérisation on met en oeuvre :

- 16,4 kg d'eau,
- 52,25 kg de chlorure de vinyle et
- 2,75 kg d'acétate de vinyle.

Le latex obtenu a une concentration de 58,1 % en poids et une viscosité de 40 cp. Le poids de croûtes faible est de 150 g. Le polymère est formé de 22 % en poids de particules d'un diamètre moyen de $0,22 \mu_m$ et de 78 % en poids de particules de diamètre moyen de $1,05 \mu_m$.

Le latex est atomisé, le produit obtenu est un copolymère contenant 3,6 % en poids d'acétate de vinyle. Les propriétés rhéologiques de plastisols à taux différents de phtalate de dioctyle sont reportées dans le tableau 12.

TABLEAU 12.

D O P	Brookfield		Severs	
	parties/100 de polymère	Viscosités : 1/2 h	Gradient : vitesse (sec ⁻¹)	Viscosités : (poises)
40	280	660	100	700
50	100	220	{ 390 940	{ 390 240
60	30	35	{ 1000 2600	{ 70 58

On constate qu'un plastisol à 40 parties en poids de phtalate de dioctyle pour 100 parties en poids de copolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle, ayant une faible viscosité est obtenu ; ce qui est impossible avec les procédés antérieurs.

Exemple 14

- Le latex d'ensemencement 1 mis en oeuvre est celui de l'exemple 1.

- Préparation du latex d'ensemencement 2 en émulsion.

5 On opère exactement comme dans l'exemple 1. Le diamètre des particules obtenu est de $0,115 \mu\text{m}$.

- Polymérisation.

On répète l'exemple 2.

10 En fin de réaction la concentration du latex est de 54,9 % en poids et sa viscosité de 40 cp. Le poids de croûtes dans l'autoclave est de 150 g.

Le polymère du latex est formé de 69 % en poids de particules de diamètre moyen $0,98 \mu\text{m}$ et de 31 % en poids de particules de diamètre moyen $0,19 \mu\text{m}$.

15 Essais comparatifs E et F en émulsion avec deux latex d'ensemencement de type émulsion.

- Préparation du latex d'ensemencement 1 en émulsion.

On opère comme dans la préparation du latex d'ensemencement de l'essai comparatif D de l'exemple 2.

20 - Préparation du latex d'ensemencement 2 en émulsion

e) On répète la préparation du latex d'ensemencement 2 de l'exemple 1, mais avec 1,04 kg d'une solution aqueuse à 10 % en poids de tétradécylsulfonate de sodium, au lieu de 2,6 kg et sans introduction de tétradécylsulfonate de sodium au cours de la polymérisation. Le diamètre des particules du latex obtenu est de $0,031 \mu\text{m}$.

f) On opère exactement comme en e. Le diamètre des particules du latex obtenu est de $0,025 \mu\text{m}$.

30 2 polymérisations sont effectuées comme suit, l'une avec le latex 2e, l'autre avec le latex 2f, en proportions telles que le rapport pondéral des deux populations et le diamètre des particules les plus grosses du latex à obtenir soient voisins de ceux du latex de l'exemple 14.

Dans un autoclave de 25 litres on charge :

35 - 8000 g d'eau désionisée,
- les latex d'ensemencement 1 et 2 en quantités variables,
- le chlorure de vinyle en quantité telle que le poids de monomère et du polymère semencé représente 7000 g.

40 On chauffe sous agitation à 52°C . Dès que le mélange atteint cette température, on introduit 4 g de persulfate d'ammonium.

1 heure après, on introduit en continu 2 l d'une solution aqueuse à 1,75 % en poids de dodécylbenzène sulfonate de sodium, à raison de 0,23 l/h.

- 5 Lorsque la pression est de 5 bars, on refroidit et dégaz le monomère qui n'a pas réagi.

Les données opérationnelles et les résultats des essais E et F sont résumés dans le tableau 13 comparativement aux exemples 2 et 14.

- 10 Par l'examen de ce tableau, on constate qu'une faible différence des diamètres des particules des latex d'ensemencement 2 en polymérisation en microsuspension donne des différences pratiquement nulles de la granulométrie des produits obtenus et des propriétés rhéologiques. Par contre, une différence identique des diamètres des particules des latex d'ensemencement 2
15 en polymérisation en émulsion conduit à des différences importantes de la granulométrie des produits obtenus et par conséquent des propriétés rhéologiques. Dans ce cas, il n'y a pas reproductibilité du procédé.

TABLEAU 13.

	ESSAIS		EXEMPLES	
	E	F	2	14
<u>Polymerisation.</u>				
Latex 1 $\left[\begin{array}{l} \text{diamètre} \\ \text{rapport} \end{array} \right]$ Polymère Monomère+Polymère	$\sqrt{\epsilon_m}$ 0,40 4,4	0,40 4,4	0,40 3,92	0,40 3,92
Latex 2 $\left[\begin{array}{l} \text{diamètre} \\ \text{rapport} \end{array} \right]$ Polymère Monomère+Polymère	$\sqrt{\epsilon_m}$ 0,031 0,20	0,025 0,20	0,12 2,4	0,115 2,4
<u>Produits obtenus.</u>				
Population 1 $\left[\begin{array}{l} \text{diamètre} \\ \text{quantité} \end{array} \right]$	$\sqrt{\epsilon_m}$ 0,96 68	0,96 68	1,00 70	0,98 69
Population 2 $\left[\begin{array}{l} \text{diamètre} \\ \text{quantité} \end{array} \right]$	$\sqrt{\epsilon_m}$ 0,16 32	0,131 32	0,20 30	0,19 31
<u>Plastisols PVC/DOP 100/40 - Rhéologie</u>				
Viscosité Brookfield $\left[\begin{array}{l} 1/2 \text{ h} \\ 1 \text{ j} \end{array} \right]$	p 200 450	280 800	180 300	200 310
Viscosité Severs $\left[\begin{array}{l} \text{Gradient de} \\ \text{vitesse-sec} \end{array} \right]$ -1	240-520-810	260-410-620	215-400-670	200-410-660
Viscosité p	320-315-297	410-430-462	360-350-340	380-360-340

Exemple 15- Préparation du latex d'ensemencement 1 en microsuspension.

La préparation du latex d'ensemencement 1 de l'exemple 1 est répétée avec une homogénéisation telle que le diamètre moyen
5 des particules du latex soit de $0,25 \mu\text{m}$. La concentration en polymère du latex obtenu est de 40 % en poids et les particules renferment 1,5 % en poids par rapport au polymère de peroxyde de lauroyle.

- Préparation du latex d'ensemencement 2 en émulsion.

10 On opère comme dans l'essai comparatif D de l'exemple 2, avec 0,43 kg au lieu de 2,6 kg du latex d'ensemencement 2 de l'exemple 1, soit 0,190 kg de polychlorure de vinyle.

Le latex obtenu a une concentration en polymère de 40 % en poids et le diamètre de ses particules est de $0,74 \mu\text{m}$.

15 - Polymérisation.

Dans un autoclave de 120 litres, sont introduits :

- 52 kg d'eau,
- 4,95 kg du latex 1, soit 2 kg de polychlorure de vinyle,
- 3,15 kg du latex 2, soit 1,25 kg de polychlorure de vinyle,
- 20 - 1,5 kg d'une solution aqueuse à 10 % en poids de dodécylbenzène-sulfonate de sodium.
- 2,7 g de sulfate de cuivre,
- 50 kg de chlorure de vinyle.

25 La polymérisation est conduite de la même façon que dans l'exemple 2.

On obtient un latex dont la concentration en polymère est de 43 % en poids. L'analyse granulométrique montre qu'il contient deux populations de particules élémentaires ayant respectivement des diamètres moyens de $0,88 \mu\text{m}$ et $0,52 \mu\text{m}$ et représentant 10 et
30 90 % en poids du polymère. Ceci confirme la croissance des particules des 2 latex d'ensemencement.

R E V E N D I C A T I O N S

1. Procédé de préparation d'homo- et co-polymères du chlorure de vinyle qui consiste à polymériser en microsuspension le ou les monomères correspondants, en présence d'un produit d'ensemencement
5 sous forme d'une dispersion de particules de polymère du chlorure de vinyle préparé préalablement par polymérisation en microsuspension, dont les particules renferment au moins un initiateur organosoluble, sans addition complémentaire d'initiateur, et est caractérisé en ce que la polymérisation est effectuée en présence
10 d'un deuxième produit d'ensemencement sous forme d'une dispersion de particules de polymère dont la taille des particules est différente de celle du premier produit d'ensemencement.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les particules du deuxième produit d'ensemencement peuvent renfer-
15 mer au moins un initiateur.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le diamètre moyen des particules de polymère du premier produit d'ensemencement est compris entre 0,05 et 1,5 μ m.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le
20 diamètre moyen des particules de polymère du deuxième produit d'ensemencement est compris entre 0,05 et 1,5 μ m.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le deuxième produit d'ensemencement est préparé par polymérisation en microsuspension en présence d'un initiateur organosoluble.
- 25 6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le deuxième produit d'ensemencement est préparé par polymérisation en émulsion en présence d'un initiateur hydrosoluble.
7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité totale des produits d'ensemencement à mettre en oeuvre
30 est telle que la quantité de polymères qu'ils contiennent représente 1 à 50 % en poids de la somme monomère(s) à polymériser + polymères d'ensemencement.
8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport du premier polymère d'ensemencement au deuxième polymère
35 d'ensemencement est compris entre 95/5 et 5/95.
9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le deuxième produit d'ensemencement mis en oeuvre est préparé par polymérisation en émulsion, et ses particules de polymère, plus fines que celles du premier produit d'ensemencement, ne renfer-
40 ment pas d'initiateur.

10. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le deuxième produit d'ensemencement mis en oeuvre est préparé par polymérisation en microsuspension, et ses particules de polymère, plus fines que celles du premier produit d'ensemencement, ne renferment pas d'initiateur.

11. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le deuxième produit d'ensemencement mis en oeuvre, est préparé par polymérisation en microsuspension et ses particules de polymère, plus fines que celles du premier produit d'ensemencement, renferment un initiateur.

12. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le deuxième produit d'ensemencement mis en oeuvre est préparé par polymérisation en émulsion et ses particules de polymère, plus grosses que celles du premier produit d'ensemencement, ne renferment pas d'initiateur.

13. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le deuxième produit d'ensemencement mis en oeuvre est préparé par polymérisation en microsuspension et ses particules de polymère, plus grosses que celles du premier produit d'ensemencement, ne renferment pas d'initiateur.

14. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration en polymères d'ensemencement plus le monomère ou le mélange de monomères, compte-tenu de la teneur en eau des produits d'ensemencement, est comprise entre 20 et 80 % en poids par rapport au mélange réactionnel.

15. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'un émulsifiant anionique éventuellement associé à un émulsifiant non ionique est ajouté avant et/ou en cours de polymérisation.

16. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la vitesse de polymérisation est accélérée par activation de l'initiateur inclus dans les particules des produits d'ensemencement par un complexe métallique organosoluble formé in situ.

17. Latex préparés selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils contiennent deux populations de particules présentant respectivement des diamètres moyens compris entre 0,4 et 2,5 μm et entre 0,08 et 1 μm , dans un rapport des diamètres compris entre 1 et 20 et un rapport pondéral compris entre 0,1 et 10.

18. Latex selon la revendication 17, caractérisés en ce que leur concentration en polymère est comprise entre 20 et 75% en poids.

19. Polymères et copolymères séparés des latex selon les revendications 17 et 18, caractérisés en ce qu'ils se présentent sous forme de poudres aptes à la préparation de plastisols.

